

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-042863

(43)Date of publication of application : 08.02.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/38
H01L 31/04
H01M 2/02
H01M 2/26
H01M 4/02
H01M 4/48
H01M 4/58
H01M 10/36
H01M 10/46

(21)Application number : 2000-229342

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY
CORP

(22)Date of filing : 28.07.2000

(72)Inventor : BABA MAMORU
KUMAGAI NAOAKI

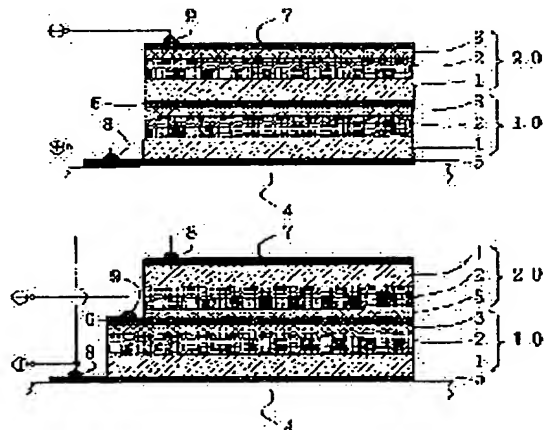
(54) THIN-FILM SOLID LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To develop a practical, totally solid laminated thin-film solid secondary battery, with reduced weight with high capacity, and a solar battery combined type thin-film solid secondary battery.

SOLUTION: This laminated thin-film solid lithium ion secondary battery is characterized by laminating two or more layers of thin-film solid lithium ion secondary battery cells. A single conductive layer is interposingly laminated as a common electrode film between the upper layer cell and the lower layer cell, or an insulating film is interposingly laminated between the respective electrode films of the upper layer cell and lower layer cell, or the respective substrates of the upper layer cell and lower layer cell are interposingly laminated. Further, the thin-film solid lithium ion secondary battery cell is laminated and combined on a silicon solar battery formed on a transparent substrate, through an insulating layer, or the silicon solar battery is laminated and combined on the thin-film solid lithium ion secondary battery cell

formed on the substrate, through the insulating layer to constitute the solar battery combined thin-film solid lithium ion secondary battery. Or the thin-film solid lithium ion secondary battery cell and the silicon solar battery are formed on one substrate or separately formed on separate substrates to constitute the solar battery combined type thin-film solid lithium ion secondary battery.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-42863

(P2002-42863A)

(43) 公開日 平成14年2月8日 (2002.2.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
H 0 1 M 10/38		H 0 1 M 10/38	5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		2/02	M 5 H 0 1 1
H 0 1 M 2/02		2/26	A 5 H 0 2 2
2/26		4/02	C 5 H 0 2 9
4/02			D 5 H 0 3 0
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-229342(P2000-229342)

(22) 出願日 平成12年7月28日 (2000.7.28)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 馬場 守

岩手県盛岡市東緑が丘35-35

(72) 発明者 熊谷 直昭

岩手県盛岡市八幡町13-43

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

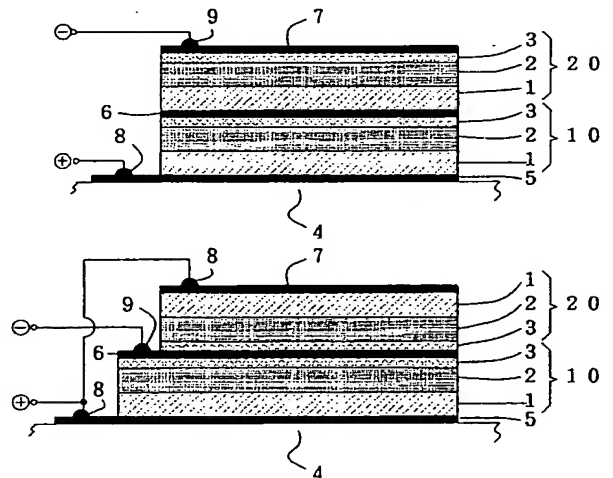
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜固体リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 軽量化された高い容量の実用的な全固体の積層型薄膜固体二次電池および太陽電池との複合型の薄膜固体二次電池の開発。

【構成】 薄膜固体リチウムイオン二次電池セルを2層以上積層したことを特徴とする積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池。単一の導電性層を共通電極膜として上層セルと下層セルとの間に介在させて積層する。または、上層セルと下層セルのそれぞれの電極膜の間に絶縁膜を介在させて積層する。または、上層セルと下層セルのそれぞれの基板を介在させて積層する。さらに、透明基板上に形成されたシリコン太陽電池に絶縁層を介して薄膜固体リチウムイオン二次電池セルが積層されて複合されているか、基板上に形成された薄膜固体リチウムイオン二次電池セルに絶縁層を介してシリコン太陽電池が積層されて複合されている太陽電池複合型薄膜固体リチウムイオン二次電池または薄膜固体リチウムイオン二次電池セルとシリコン太陽電池が一つの基板上または分離した基板上に別々に形成されて複合されている太陽電池複合型薄膜固体リチウムイオン二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 薄膜固体リチウムイオン二次電池セルを 2 層以上積層したことを特徴とする積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池。

【請求項 2】 薄膜固体リチウムイオン二次電池セルが単一の導電性層を共通電極膜として上層セルと下層セルとの間に介在させて積層され、最下層の薄膜固体リチウムイオン二次電池セルは基板表面に形成された電極膜上に形成され、最上層の薄膜固体リチウムイオン二次電池セルは表面に形成された電極膜を有していることを特徴とする請求項 1 記載の積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池。

【請求項 3】 共通電極膜が絶縁層によって挟まれていることを特徴とする請求項 2 記載の積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池。

【請求項 4】 薄膜固体リチウムイオン二次電池セルが上層セルと下層セルのそれぞれの電極膜の間に絶縁膜を介在させて積層され、最下層の薄膜固体リチウムイオン二次電池セルは基板表面に形成された電極膜上に形成され、最上層の薄膜固体リチウムイオン二次電池セルは表面に形成された電極膜を有していることを特徴とする請求項 1 記載の積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池。

【請求項 5】 薄膜固体リチウムイオン二次電池セルが上層セルと下層セルのそれぞれの基板を介在させて積層され、それぞれの薄膜固体リチウムイオン二次電池セルは基板表面に形成された電極膜上に形成され、かつ表面に形成された電極膜を有していることを特徴とする請求項 1 記載の積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池。

【請求項 6】 正極活物質と負極活物質の組み合わせが $Li_xMn_2O_4$ ($1 \leq x \leq 2$) / V_2O_5 , V_2O_5 / $Li_xV_2O_5$ ($0 \leq x \leq 4$), $LiCoO_2$ / V_2O_5 , $LiNiO_2$ / V_2O_5 のいずれかであり、固体電解質が式 $Li_3PO_4 \cdot yN_y$ (ただし、 $0 < y < 0.5$) で示される窒素を含有するリン酸リチウム塩であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池。

【請求項 7】 少なくとも一つの電極膜の材料はバナジウム金属であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の薄膜固体リチウムイオン二次電池。

【請求項 8】 Li イオンをウェット法またはドライ法によって V_2O_5 に挿入した $Li_xV_2O_5$ ($0 \leq x \leq 4$) を負極活物質として使用することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の薄膜固体リチウムイオン二次電池。

【請求項 9】 透明基板上に形成されたシリコン太陽電池に絶縁層を介して薄膜固体リチウムイオン二次電池セルが積層されて複合されているか、基板上に形成された薄膜固体リチウムイオン二次電池セルに絶縁層を介してシリコン太陽電池が積層されて複合されていることを特徴とする太陽電池複合型薄膜固体リチウムイオン二次電池。

池。

【請求項 10】 薄膜固体リチウムイオン二次電池セルとシリコン太陽電池が一つの基板または分離した基板上に別々に形成されて複合されていることを特徴とする太陽電池複合型薄膜固体リチウムイオン二次電池。

【請求項 11】 薄膜固体リチウムイオン二次電池セルは請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池であることを特徴とする請求項 9 または 10 記載の太陽電池複合型薄膜固体リチウムイオン二次電池。

【請求項 12】 薄膜固体リチウムイオン二次電池セル層の大気に露出する表面が窒化珪素系膜で絶縁被覆されていることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池または太陽電池複合型薄膜固体リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、薄膜固体二次電池セルを 2 層以上積層した積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池および薄膜固体二次電池セルとシリコン太陽電池とを積層などにより複合した複合型薄膜固体リチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、リチウムイオン二次電池の正極材料としては、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiMnO_2$, $LiM_{1-x}M_2yO_2$ (M_1, M_2 は遷移金属であり、 x, y, z は任意の実数) などで表されるリチウム遷移金属化合物が使用されている。

【0003】また、負極材料としては、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な黒鉛、コークス、高分子焼成体などの炭素材料、金属リチウム、リチウムと他の金属との合金、 TiO_2 , Nb_2O_5 , SnO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 などの金属酸化物、金属硫化物などが使用される。

【0004】また、固体電解質としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシド誘導体などの高分子材料中に $LiPF_6$, $LiClO_4$ などのリチウム塩からなる溶質を含有させたものや、この溶質を有機溶媒に溶解させた非水電解液を含ませたゲル状のものや、 Li_2S , $Li_3PO_4 \cdot nN$ などの無機固体電解質が知られている。

【0005】最近、固体リチウム二次電池やリチウム金属を用いない二次電池の研究に大きな関心が持たれ、報告されている。このようなロッキングチェアタイプの二次電池を半導体基板を支持基板とした薄膜電極と固体電解液のみで構成することが知られている (特開平 10-284130 号公報)。

【0006】また、このようなロッキングチェアタイプの固体電解質二次電池と太陽電池とを向かい合わせて組

み合わせてなる太陽電池一体型二次電池において、複数の薄膜太陽電池素子を直列接続して太陽電池モジュールと同一基板上に多数直列接続した固体薄膜二次電池が並列接続され、外部に端子を露出して一体に封止された住宅屋上設置などに適する光電変換装置（特開平8-330616公報）や導電面を有する太陽電池の背向電極を二次電池における正極または負極の外装体として共通利用して電池厚みを薄くした時計用などに適する二次電池が知られている（特開平11-74002号公報）。

【0007】本発明者は、先に、負極にアルカリ金属またはアルカリ金属合金を用い、電解質に固体電解質を用いた二次電池において、金属基板またはシリコン基板上に正極活物質として5酸化ニオブ膜の高配向性薄膜または5酸化ニオブ膜を予めリチウム化した高配向性薄膜を用いることにより電池を薄型化および小型化でき、しかも、充放電容量が増大し、優れた充放電特性を示すことを見出した（特開平7-142054号公報）。また、予め、リチウムを含ませた V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、または MoO_3 を負極活物質とすることによって、電池の薄型化、軽量化が可能になるとともに、充放電特性に優れることを見出した（特開平8-241707号公報）。

【0008】さらに、正極および負極の両方に V_2O_5 を用いた全固体リチウムイオン二次電池を開発し、報告した（Electrochemical and Solid-State Letters, 2(7)320-322, 1999）。この二次電池は、開放端子電圧3.5〜3.6V、 $10\mu Ah/cm^2$ で1.0Vまで放電したとき、約 $6\mu Ah/cm^2$ の放電容量を有する。また、350サイクル以上および0.079V/月の比較的良好なサイクル特性と自己放電性能を示した。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】コンパクトで、高い信頼性を有し、それゆえに、種々の形態の携帯電子機器に広範に使用されるさらに軽量化された薄膜固体二次電池や、充電操作を不要とするメンテナンスフリーで高い容量の実用的な全固体の薄膜固体二次電池の開発が課題となっている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、正極および負極に V_2O_5 を用いた全固体リチウムイオン二次電池の優れた特性に着目し、これを発展させて、積層型全固体リチウムイオン二次電池を開発するとともに、全固体リチウムイオン二次電池とシリコン太陽電池の複合化によるメンテナンスフリーで高い容量の実用的な全固体の太陽電池複合型薄膜固体リチウムイオン二次電池の開発に成功した。

【0011】すなわち、本発明は、薄膜固体リチウムイオン二次電池セルを2層以上積層したことを特徴とする積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池である。

【0012】また、本発明は、薄膜固体リチウムイオン

二次電池セルが単一の導電性層を共通電極膜として上層セルと下層セルとの間に介在させて積層され、最下層の薄膜固体リチウムイオン二次電池セルは基板表面に形成された電極膜上に形成され、最上層の薄膜固体リチウムイオン二次電池セルは表面に形成された電極膜を有していることを特徴とする上記の積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池である。

【0013】また、本発明は、共通電極膜が絶縁層によって挟まれていることを特徴とする上記の積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池である。

【0014】また、本発明は、薄膜固体リチウムイオン二次電池セルが上層セルと下層セルのそれぞれの電極膜の間に絶縁膜を介在させて積層され、最下層の薄膜固体リチウムイオン二次電池セルは基板表面に形成された電極膜上に形成され、最上層の薄膜固体リチウムイオン二次電池セルは表面に形成された電極膜を有していることを特徴とする上記の積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池である。

【0015】また、本発明は、薄膜固体リチウムイオン二次電池セルが上層セルと下層セルのそれぞれの基板を介在させて積層され、それぞれの薄膜固体リチウムイオン二次電池セルは基板表面に形成された電極膜上に形成され、かつ表面に形成された電極膜を有していることを特徴とする上記の積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池である。

【0016】また、本発明は、正極活物質と負極活物質の組み合わせが $Li_xMn_2O_4$ ($1 \leq x \leq 2$)/ V_2O_5 、 V_2O_5 / $Li_xV_2O_5$ ($0 \leq x \leq 4$)、 $LiCoO_2$ / V_2O_5 、 $LiNiO_2$ / V_2O_5 のいずれかであり、固体電解質が式 Li_3PO_4-yNy （ただし、 $0 < y < 0.5$ ）で示される窒素を含有するリン酸リチウム塩であることを特徴とする上記の積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池である。

【0017】また、本発明は、少なくとも一つの電極膜の材料はバナジウム金属であることを特徴とする上記の薄膜固体リチウムイオン二次電池である。

【0018】また、本発明は、 Li イオンをウェット法またはドライ法によって V_2O_5 に挿入した $Li_xV_2O_5$ ($0 \leq x \leq 4$)を負極活物質として使用することを特徴とする上記の薄膜固体リチウムイオン二次電池である。

【0019】さらに、本発明は、透明基板上に形成されたシリコン太陽電池に絶縁層を介して薄膜固体リチウムイオン二次電池セルが積層されて複合されているか、基板上に形成された薄膜固体リチウムイオン二次電池セルに絶縁層を介してシリコン太陽電池が積層されて複合されていることを特徴とする太陽電池複合型薄膜固体リチウムイオン二次電池である。

【0020】さらに、本発明は、薄膜固体リチウムイオン二次電池セルとシリコン太陽電池が一つの基板上また

であるなどの利点を有する。ただし、水分には弱い。また、酸化珪素系膜は、シリコンの離脱などから保護する保護絶縁膜として最適である。

(1) 素子の構造が固体であることから、固体(電子)素子などに特有の高い信頼性と長寿命が期待できる。

と、(2) 薄膜であるため積層化が可能で、超小型軽量化を実現できること、(3) 金属リチウムを使用しないリチウムイオンセルであることから安全性が高いこと、

(4) リチウムが電気化学的に最も単なる金属であるため、高いエネルギー密度をもつこと、(5) 二次電池であるため、繰り返しの使用が可能で、原理的には同一材料を長期間使用でき、省資源に寄与できるものである。

【0029】薄膜固体リチウムイオン二次電池と太陽電池の実効面積は大きく異なり、積層型薄膜リチウムイオン二次電池を實現してはじめて太陽電池複合型リチウムイオン二次電池の特徴・メリットが發現し、遂に太陽電池複合型リチウムイオン二次電池を实用的なものとすることは、積層型リチウムイオン二次電池が不可欠というこ

【0030】太陽電池で充電可能な薄膜固体二次電池の実効面積は、太陽電池充電ユニットの面積のみで決まる。すなわち、薄膜固体二次電池を積層することによ

【0031】本発明の積層型リチウムイオン二次電池を、すなわち本陽電池の面積内でその下層に収まる。太陽電池と複合化したリチウムイオン二次電池は、充電制御回路の簡略化を図ることができ、初期の大電流高速充電過程と後段での小電流低速充電過程と充電終了電位オートコントロールかつオートストップ機能などに優れた利点を有する。

【0032】

【発明の実施の形態】図1、図2は、本発明の積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池を2層セルの場合について示す実施の形態である。図1は、直列結線型を示し、図2は並列結線型を示す。単一のセル10は、正極活性物質1、固体電解質2、負極活性物質3からなる。このセル10は、基板4の表面上に層状に形成された電極膜5上に積層されている。セル10と同じ構造のセル20がセル10の上に積層されている。セル10とセル20との間には、層状に形成された共通電極膜6が介在している。最上層のセル20の表面には層状に形成された電極膜7を有している。

膜7を有している。

【0033】図1では、基板4の表面上の電極膜5に正極端子8を、上層のセル20の表面上の電極膜7に負極端子9を設けている。また、図2では、基板4の表面上の電極膜5に正極端子8を、上層のセル20の表面上の電極膜7に負極端子9を設けている。また、図2では、基板4の表面上の電極膜5に正極端子8を、上層のセル20の表面上の電極膜7に負極

電極膜 7 に正極端子 8 を設け、共通電極膜 6 に負極端子 9 を設けている。並列型 2 層セルの場合は、図 2 に示すように、上層セル 20 を下層セル 10 と反転した反転積層型が可能であり、この場合は、一般的多層セルにお

は分離した基板上に別々に形成されて複合されていることを特徴とする太陽電池複合型薄膜固体リチウムイオン二次電池である。

次電池であることを特徴とする上記の太陽電池複合型薄膜固体リチウムイオン二次電池である。

【0022】また、本発明は、薄膜固体リチウムイオン二次電池セル層の大气に露出する表面が窒化珪素系膜で絶縁被覆されていることを特徴とする上記の積層型薄膜

【0023】上記の従来の技術で記述した直列接続太陽
固体リチウムイオン二次電池である。

電池では、そもそも太陽電池の場合は、動作原理上積層はできないので、同一基板上に数基並べて直列配線したものや、二次電池を直列接続した例でも、同一基板に数基並べて直列配線している。これらは、固体薄膜二次電池を実際に動作させていないことから積層という発想に至っていない。

【0024】本発明は、車一の導電性層を共通電極膜として介在させて積層させることによって、薄膜固体二次電池セルの積層化を実現し、これにより美観的な太陽電池複合型薄膜固体リチウムイオン二次電池を得ることができた。このように、車一の導電性層を共通電極膜として使用することによって、製作工程の簡略化も実現でき

る。
【0025】さらに、この積層型リチウムイオン二次電

池および積層型リチウムイオン二次電池を太陽電池と複合化したリチウムイオン二次電池は、絶縁性保護膜としての窒化ケイ素の適用および積層した薄膜セルに対するリチウム挿入技術を確立することではじめて実用化が可能となった。絶縁性保護膜としては、電子伝導およびイオン伝導の両方に対する電気伝導性および耐酸化性、耐還元性雰囲気、および耐水性などの保護特性を持った膜であればよいが、このような膜として SiO_2 膜は不良であり、これに対して窒化ケイ素膜が良好な特性を発揮することを見出した。

【0026】本発明における薄膜固体二次電池セルは、

正極活物質と負極活物質の組み合わせが $L : M n_2 O_4 (1 \leq x \leq 2) / V_2 O_5, V_2 O_5 / L : V_2 O_5, L : C o O_2 / V_2 O_5, L : N i O_2 / V_2 O_5$ のいずれかとするのが好ましい。また、固体電解質として、式 $L : P O_4 - N y$ で示される窒素を含有するリン酸リチウム塩が好ましい。 $L : P O_4 - N y$ を用いると、窒素添加により特にイオン伝導性を増加させることができる。

【0027】全て酸化物および窒化物からなる薄膜固体リチウムイオン二次電池は空気との相性がよく安定である。V₂O₅/Li_{1.3}PO₄-N_y/Li_{1-x}V₂O₅は、正負極材が同種であるため製作プロセスが簡略

る絶縁層を必要としないので製作工程が簡略化される。

【0034】電極膜5、電極膜6、電極膜7の材料は、通常電極材料として用いられるMo、Ni、Cr、Al、Cu、Auなどの導電性材料であればよいが、バナジウム金属Vがより好ましい。これは、正極活物質および/または負極活物質として V_2O_5 を使用する場合に、二次電池製作工程においてVと V_2O_5 膜を成膜する際に、同一のバナジウム金属ターゲットを用いてスパッタガスを純粋Arとすれば、V金属膜が成膜され、また、Ar-O混合ガスとすれば、 V_2O_5 膜が成膜されるので、二次電池製作工程が簡略化される利点があることと、Vと V_2O_5 膜との界面特性が物理的・電氣的にも好ましい。

【0035】基板は、Si基板、ガラス基板などの硬い基板から可撓性のある金属薄板、プラスチック薄板、またはポリエチレンフィルム基板など多様で広範囲のものを使用できる。

【0036】図3は、本発明の積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池を多層積層化したセルの場合について示す実施の形態である。図3(a1)は、共通電極型多層積層セル(直列結線)セルを示す。また、(a2)は、共通電極型多層積層セル(反転積層型並列結線/同直並列結線)を示す。いずれも、外部結線により接続するものであり、多層積層のための絶縁層を用いていない。なお、図3(a2)の場合、単位セル10、20、...で示される部分に単位セルの代わりに図3(a1)の多層直列セルを用いれば、反転積層型直並列セルとなる。最上層のn層には絶縁性保護膜11を設ける。

【0037】図3(b)の絶縁層型多層積層セルは、図3(a1)、(a2)の製作工程に加えて、各セル間に層間絶縁層12を設ける工程を付加したもので、最も一般的な形態であり、外部結線で直列と並列または直並列(共存)を選択することもできるし、予め、所定の直列/並列/直並列に結線しておくこともできる。図3

(c)の分離・独立型多段積層セル(直列結線/並列結線/直並列結線)は、大量生産を想定したもので、基板4として長尺の基層ポリマーフィルムに巻取式の単層セル10を製作した後に定尺に切断して多段に重ねたものである。必要ならば、接着剤で固定化(積層化)も可能である。

【0038】図3(b)で示された外部結線型絶縁層型多層積層セルを充電時には並列接続して、単一充電器ユニットの太陽電池で充電し、二次電池動作時には直列または直並列接続し直して使用することができる。詳しくは後述する。

【0039】図4、図5は、図1に示す直列型2層積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池および図2に示す並列型2層積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池のそれぞれの充放電曲線を示す。図4では、単層セルの約2倍の高電圧で動作することが分かる。図5では、単層セル

の2倍の電流(電流密度は、いずれも、 $2.0 [\mu A/cm^2]$ で同じ)で動作することが分かる。

【0040】図6は、絶縁保護膜の特性を調べるために、基板上に形成した単層の薄膜固体リチウムイオン二次電池の全体を絶縁性保護膜18で被覆した態様を示す。基板4の表面上に形成した薄膜固体リチウムイオン二次電池10を正極5、負極7、端子8、端子9とともに全体を絶縁性保護膜18で被覆する。絶縁性保護膜は、大気や日常生活上触れる各種のガス雰囲気、そして水分からもセルを守る特性を保持しなければならない。また同時に、 Li^+ イオンを不可逆的に取り込んで電池動作の劣化につながるものがない特性を有する必要がある。

【0041】本発明に用いる薄膜固体二次電池セルの保護膜としては、特に Si_3N_4 や SiN 等の窒化ケイ素系材料が適する。 Si_3N_4 や SiN などの窒化珪素膜の成膜は、他の膜と同様RF交流スパッタ法により行うことができる。膜厚は、約500~1500Å、好ましくは1000Å程度である。

【0042】図7(a)は、保護膜成膜前の充放電特性を示す。図7(b)は、 Si_3N_4 保護膜成膜後の充放電特性を示す。図7(c)は、 SiO_2 保護膜成膜後の充放電特性を示す。成膜前の充放電特性(a)は、

(b)の Si_3N_4 保護膜成膜後では、その特性が保持されているのに対して、(c)の SiO_2 膜の成膜後の場合は、電池容量及び繰返し特性の両面で特性が大幅に劣化している。 SiO_2 の場合、 $Si-Li$ で実証済みのように、電子的には優れた絶縁物であるが、イオンに対しては不十分であることが判明した。

【0043】次に、本発明の積層型リチウムイオン二次電池に用いられる好適な正極活物質について説明する。正極活物質が $LiMn_2O_4$ 電池の場合は、正極活物質自体が構成原子として Li イオンを持っており、その一部分は注入、注出が可能であるが、 V_2O_5 を正極活物質とする V_2O_5/Li 電池の場合は、最初に Li^+ イオンを V_2O_5 に挿入する(Li化)必要がある。負極の V_2O_5 は、 Li^+ イオンが注入されると電位が下がり、その結果正極 V_2O_5 と負極の LiV_2O_5 との間で電位差が生じて、以後この Li^+ イオンをやり取りすることにより充放電が行われる。このタイプの二次電池をロッキングチェア型という。

【0044】最初に Li^+ イオンを V_2O_5 に挿入する(Li化)方法としては、(1)ウエット型、(2)ドライ型、(3)スパッタ法がある。(3)スパッタ法は、 V_2O_5 膜の形成時に2元のスパッタ用ターゲットから V_2O_5 と Li 含有酸化物を同時にスパッタする共スパッタにより Li をドーピングする。

【0045】図8は、ウエット法を用いて V_2O_5 に Li^+ イオンを挿入する実施形態の電気化学的手法を説明する部分断面図である。作製途中または完成後のリチウ

μイオン二次電池セル 10 を液体電解液 (1 モルの LiClO_4 をプロピレンカーボネート溶液に溶かしたものの) の中で、負極予定の V_2O_5 3 を正極、 Li 金属電極を負極 (図示せず) として放電させることにより Li^+ イオンを V_2O_5 に挿入する方法である。この場合、正極予定の V_2O_5 は開放にしておく。

【0046】ウエット法には 3 通りあり、図 8 (a) は、ダイレクト型を示し、最上層部の負極 (V) 膜を付ける前に行う方法であるが、 $\text{Li} \times \text{V}_2\text{O}_5 - \text{V}$ 界面が一度溶液にさらされるという欠点がある。

【0047】図 8 (b) は、エッジ型を示し、固体電解質薄膜セル 10 を完成させた後、一回り小さな負の電極膜 7 (例えば、金属 V) で覆われていない V_2O_5 膜 3 の周辺 (エッジ部) から Li^+ イオンが挿入され、それが電極膜 7 で覆われた背面に横方向拡散で回り込むことによって Li 挿入を行う方法であり、 $\text{Li} \times \text{V}_2\text{O}_5 - \text{V}$ 界面が溶液にさらされない反面、 Li^+ イオンの横方向拡散が十分起こり得る小面積セルの場合は有効である。

【0048】図 8 (c) は、メッシュ型を示し、(b) エッジ型の欠点を解決するもので、負の電極膜 7 をメッシュ状の電極膜とするものである。この方法により大面積セルでも、十分な Li 挿入を実現できる。

【0049】図 9 に示すドライ法は、 Si リングラフイー分野で用いられているイオン打ち込み (イオン・インプランテーション) を利用するもので、図 9 (a) のダイレクト型またはマスク型は、真空中の打ち込み装置の中で上層の V_2O_5 膜 3 に直接またはマスクを介して Li^+ イオンを注入する。

【0050】その際、 Li^+ イオンの侵入深さが下部の固体電解質 2 まで貫通しないで、 V_2O_5 膜 3 内に収まるように、加速電圧を調整する必要があること、また、たとえ V_2O_5 膜 3 内に収まっても、 Li^+ イオンのもつエネルギーが大きすぎると V_2O_5 結晶内で結合を作って安定化して動けなくなってしまう、電池動作に寄与できない。そのため、 Li^+ イオンの打ち込み加速電圧を低い電圧にする必要がある。一般に、加速電圧が低下するとイオン電流も低くなってしまい、打ち込み時間が長くなる傾向がある。

【0051】図 9 (b) のインダイレクト型 (バッファ型) は、負の電極膜 7 (例えば、金属 V) の薄膜を通して下層の V_2O_5 膜 3 に Li^+ イオンを打ち込むため、 Li^+ イオンは V_2O_5 膜 3 内で適当に減速され (バッファ) V_2O_5 膜 3 内に入った時にはエネルギーの低い可動な Li^+ イオンになっており電池動作に好都合である。

【0052】図 10 は、ウエット法による Li イオン挿入時の負極および正極電位の変化をモニターした結果を示している。負極予定 V_2O_5 の電位が約 3 V から 0 電位に変化し、一方正極予定 V_2O_5 の電位は約 3 V で変

わらないことが確認された。

【0053】図 11 は、ウエット法を用いて V_2O_5 に Li イオンを挿入して作製した本発明の薄膜固体リチウムイオン二次電池の充放電特性を示すものであり、良好な充放電特性が得られることが分かる。

【0054】図 12 は、本発明の太陽電池複合型薄膜固体リチウムイオン二次電池の 3 つのタイプを示す。図 12 (a) は、二次電池-オン-太陽電池型であり、透明基板 14 の表面上に形成された Si 太陽電池 15 に絶縁層 16 を介して薄膜固体二次電池セル 10 が積層され、窒化珪素膜 11 で絶縁保護被覆されてなるものである。図 12 (b) は、太陽電池-オン-二次電池型であり、基板 4 の表面上に形成された薄膜固体二次電池セル 10 に絶縁層 16 を介して Si 太陽電池 15 が積層され、透明保護膜 17 で被覆されてなるものである。

【0055】図 12 (c) は、コプラナ型または分離独立型を一つの図で示しているものであり、薄膜固体二次電池セル 10 と Si 太陽電池 15 が一つの基板、または分離した基板 4 または透明基板 14 上に別々に形成されてなり、薄膜固体二次電池セル 10 は窒化珪素膜 11 で絶縁保護被覆されてなり、 Si 太陽電池 15 は、基板 4、14 が透明か不透明かに応じて窒化珪素膜 11 または透明保護膜 17 で被覆されてなるものである。

【0056】図 12 (a)、(b)、(c) においては、薄膜固体二次電池セルとして単位セル 10 のみを図示しているが、薄膜固体二次電池セルを多層積層セルとすることによって太陽電池セルと薄膜固体二次電池セルの両者の実効セル面積を小さくすることができる。この場合は、単位セル 10 に代えて、図 3 (a1) で示す共通電極型多層積層セル (直列結線)、図 3 (a2) で示す共通電極型多層積層セル (反転積層型並列結線/同直並列結線)、および図 3 (b) で示す絶縁層型多層積層セル (直列/並列/直並列結線) のいずれかの積層型薄膜固体二次電池セルを用いる。

【0057】 Si 太陽電池の起電力は、市販のユニットセル (単一セル) で約 0.65 V であり、また光電流は、通常の天井灯 (蛍光灯) で約 $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、手元蛍光灯スタンドで約 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ である。戸外の太陽光の下ではもっと強度もスペクトル的にも有効で光電流も大きい。

【0058】固体電解質薄膜リチウムイオン二次電池を太陽電池で充電するには、2 V 充電ならば 3 個、4 V 充電ならば 6 個の太陽電池セルを直列にしたもの (以下「太陽電池充電器ユニット」という) を用いる必要がある。太陽電池の場合は、たとえ、直列接続でも個々の単一セルは平面に敷き広げて並べる必要がある。なぜなら、どのセルも光を必要とするからである。すなわち、1 枚の薄膜固体二次電池セルを充電するのに、複数枚の太陽電池セルを必要とする。

【0059】図 13 および図 14 は、それぞれ LiMn

$2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{PO}_4-y\text{N}_y/\text{V}_2\text{O}_5$ 固体電解質電池（実効面積 100mm^2 ）を 6 個の直列セルからなる太陽電池充電器ユニットで充電したときの太陽電池の有効面積をパラメーターとした充電特性および放電特性を示すグラフである。図において、太陽電池単一セル面積および太陽電池充電器ユニットの有効面積は、それぞれ、

(1) は 100mm^2 、 600mm^2 、(2) は 50mm^2 、 300mm^2 、(3) は 17mm^2 、 100mm^2 である。

【0060】図 13 (a) は、充電時間と充電電流の関係を示すグラフ、図 13 (b) は、充電時間と端子電圧の関係を示すグラフである。充電終了時間は、図 13

(a) の充電電流×充電時間の積分面積、すなわち充電量が一定になるように決められた。また、図 14 (a) のように、放電電流を $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に一定としたときの放電時間と端子電圧の関係を図 14 (b) に示す。端子電圧が 1.2V に到達した時点放電終了とした。

【0061】図 13 (a)（充電電流）の場合、室内灯のもとで太陽電池セルの面積を $100 \rightarrow 50 \rightarrow 17\text{mm}^2$ と減少させたとき、実施例では、全充電量（充電電流の積分値）を一定にそろえてあるので充電時間の増加を示している。この例では、(3) の場合、すなわち太陽電池充電ユニットの面積と二次電池の面積は同程度であるが、約 40 分の充電時間を要する。しかし、(1)、(2)、(3) のいずれの場合でも、当然ながら、図 14 にみられるように、終了電圧を 1.2V にしたとき、 $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の放電電流で約 30 分 (0.5hr) の放電時間が得られ、これはこの二次電池が $2.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の放電容量（または電池容量）を持っていることを示している。

【0062】したがって、例えば、同一面積の二次電池セルを 10 枚並列に積層したとき、充電時間は 10 倍の約 400 分 (6.7hr) かかるが、太陽電池充電ユニットと同じ面積 ($\sim 100\text{mm}^2$) で 10 倍の電池容量（この例では $25\mu\text{Ah}$) の二次電池パックを充電できることを示す。もちろん、照射強度を増せば、より短時間の高速充電が可能である。このように、充電量を一定にしたとき（図 13 (a)）、(1)、(2) および (3) のいずれの場合も、約 30 分のほぼ等しい放電時間を与え、予想された良好な再現性を示した。

【0063】照射（充電）条件が (1) の場合、太陽電池の単一セルは固体リチウムイオン二次電池セルのほぼ同面積であるが、充電器ユニットとしては 6 個直列であるから、 600mm^2 であり、固体リチウムイオン二次電池セルの約 6 倍の実効面積を必要とする。

【0064】一方、条件が (3) の場合は、太陽電池の単一セルは固体リチウムイオン二次電池セルの $1/6$ であるが、充電器ユニットとしての占有面積が固体リチウムイオン二次電池セルのそれと同程度になる。即ち、おおよそ、固体リチウムイオン二次電池セルと充電用太陽

電池（充電器ユニット）の面積が等しいのが現状である。さらなる固体電解質電池の特性改善は期待できるが、太陽電池の特性改善は飽和している。

【0065】以上の実施例で明らかになったように、条件 (3) の場合でも約 40 分の比較的高速な充電が可能であった。充電時間を延長するなり、あるいは、照射光強度を増加すれば、一個の充電器ユニットで複数個の固体リチウムイオン二次電池セルを一度に充電することが可能であり、このとき複数個の固体リチウムイオン二次電池セルを並列積層すれば、固体リチウムイオン二次電池セルの実効面積を増すことなく、電池容量を積層枚数分増加させることができる。すなわち、積層化してはじめて太陽電池との複合化による太陽電池による充電のメリットが得られる。

【0066】図 15 は、太陽電池複合型固体リチウムイオン二次電池の回路構成例を示す。本発明の太陽電池複合型固体リチウムイオン二次電池 30 の回路は、ダイオード D と抵抗 R（必要ならばスイッチの挿入可）の極めてシンプルな構成でよい。図 15 は、ダイオード D と抵抗 R は、個別素子（ディスクリート素子）の外付けの例を示しているが、ダイオードと抵抗を薄膜で作製した全薄膜型太陽電池複合型固体リチウムイオン二次電池とすることもできる。

【0067】図 16 (a) は、太陽電池複合型固体リチウムイオン二次電池の充放電電圧を示し、図 16 (b) は、充放電電流を示す。測定は、屋内の天井の蛍光灯の照明のもとで行い、放電特性は市販のデジタルストップウォッチを負荷に使用した。二次電池の端子電圧の低下に伴って、負荷電流が減少している。

【0068】図 17 は、図 16 (a) に示す 1 充電サイクルを拡大したもので、この例では、充電電流が最初は約 $12\mu\text{A}$ で、その後は急激に減少し、最終的には、約 $1\mu\text{A}$ に落ち着く。それに伴って、二次電池の充電端子電圧も最初は急速に上昇し、その後 2.5V 付近からは緩やかに増加している。二次電池の代わりに抵抗負荷を用いれば、当然ながら一定の照射強度のもとでは一定の光電流が流れ、抵抗の両端の電圧も一定となる。すなわち、薄膜リチウムイオン二次電池と Si 太陽電池を組み合わせた結果、その充電曲線が極めて理想的なカーブを描くことが新たに判明した。

【0069】図 18 は、太陽電池複合型固体リチウムイオン二次電池の充電特性の光強度依存性を示すもので、室内蛍光による光強度を減光フィルター（%表示）を通して Si 太陽電池に照射したものである。本実施形態の場合は、光強度が $50 \sim 15\%$ の範囲で変化しても、平衡充電端子電圧が $3.1 \sim 3.4\text{V}$ の範囲に収まっている。

【0070】このデータは、予め、Si 太陽電池の出力電圧を、リチウムイオン二次電池の充電終了電圧（満充電）に設計して製作しておけば、満充電をチェックする

必要なく自動的に終了（セルフストップ機能）することを意味している。

【0071】 現在市販のリチウムイオン二次電池の充電に際しては、電解質に液体や高分子を用いているため、過充電による分解や圧力上昇などの異常防止対策が必要であり、そのために、最初は、低電圧による高速充電、後半（満充電に近付いたら）は、低電流による低速充電で過充電をオーバーしないように特別な充電制御電子回路を用いている。

【0072】 以上、図17、図18に示す2つのデータから、本発明の複合型リチウムイオン二次電池の充電に際しては、定電圧・定電流充電回路およびその切り替えや満充電チェック機能を必要としない極めてシンプルな充電回路でよいことが分かる。暗時の二次電池から太陽電池への逆方向電流を阻止するためのダイオードと異常に高い光電流（高照射時）と、負荷短絡による大電流が二次電池に流れるのを抑制するための抵抗のみがあればよい。

【0073】

【発明の効果】 本発明の積層型固体電解質薄膜リチウムイオン二次電池は、直列または並列接続で素子を積層化しているので、大電圧または大電流電源として電気自動車など、大電力機器への応用が可能である。また、積層型固体電解質薄膜リチウムイオン二次電池と太陽電池とを複合化した全固体電解質薄膜ソーラー二次電池としては、商用電源からのエネルギー供給（充電）を必要としないため、ゼロエネルギー電源かつメンテナンス（充電など）フリーの半永久電源の性格をもつこと、充電制御電子回路が極めてシンプルであること、などの優れた特性を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明の積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池の一実施形態である直列型2層積層セルの部分断面図である。

【図2】 図2は、本発明の積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池の一実施形態である並列型2層積層セルの部分断面図である。

【図3】 図3は、本発明の積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池の一実施形態である多層積層セルの共通電極型（a1）、（a2）、絶縁層型（b）、分離型（独立型）（c）の部分断面図である。

【図4】 図4は、図1に示す直列型2層積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池の充放電曲線を示すグラフである。

【図5】 図5は、図2に示す並列型2層積層型薄膜固体リチウムイオン二次電池の充放電曲線を示すグラフである。

【図6】 図6は、絶縁性保護膜を被覆した薄膜固体リチウムイオン二次電池の実施形態を示す部分断面図である。

【図7】 図7は、薄膜固体リチウムイオン二次電池について、保護膜成膜前の充放電特性（a）、 Si_3N_4 保護膜成膜後の充放電特性（b）、 SiO_2 保護膜成膜後の充放電特性（c）を示すグラフである。

【図8】 図8は、ウェット法を用いて V_2O_5 に Li^+ イオンを挿入する実施形態の電気化学的手法を説明する部分断面図である。

【図9】 図9は、ドライ法を用いて V_2O_5 に Li イオンを挿入する実施形態のダイレクト型またはマスク型（a）とインダイレクト（バッファ）型（b）を説明する部分断面図である。

【図10】 図10は、ウェット法を用いて V_2O_5 に Li イオン挿入するときの負極および正極電位の変化を示すグラフである。

【図11】 図11は、ウェット法を用いて V_2O_5 に Li イオンを挿入して作製した本発明の薄膜固体リチウムイオン二次電池の充放電特性を示すグラフである。

【図12】 図12は、本発明の太陽電池複合型薄膜固体リチウムイオン二次電池の一実施形態を示し、基板に形成された Si 太陽電池に薄膜固体二次電池セルを積層したもの（a）、基板上に形成された薄膜固体二次電池セルに Si 太陽電池を積層したもの（b）、基板上に Si 太陽電池と薄膜固体二次電池セルを別々に形成したコプラナ型または分離独立型（c）を示す部分断面図である。

【図13】 図13は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{PO}_4\text{-yN}_y/\text{V}_2\text{O}_5$ 固体電解質電池を6個の太陽電池セルからなる直列太陽電池充電器ユニットで充電したときの太陽電池の有効面積をパラメーターとした充電特性を示すものであり、図13（a）は、充電時間と充電電流の関係を示すグラフ、図13（b）は、充電時間と端子電圧の関係を示すグラフである。

【図14】 図14は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{PO}_4\text{-yN}_y/\text{V}_2\text{O}_5$ 固体電解質電池を6個の太陽電池セルからなる直列太陽電池充電器ユニットで充電したときの太陽電池の有効面積をパラメーターとした放電特性を示すものであり、図14（a）は、放電時間と充電電流の関係を示すグラフ、図14（b）は、放電時間と端子電圧の関係を示すグラフである。

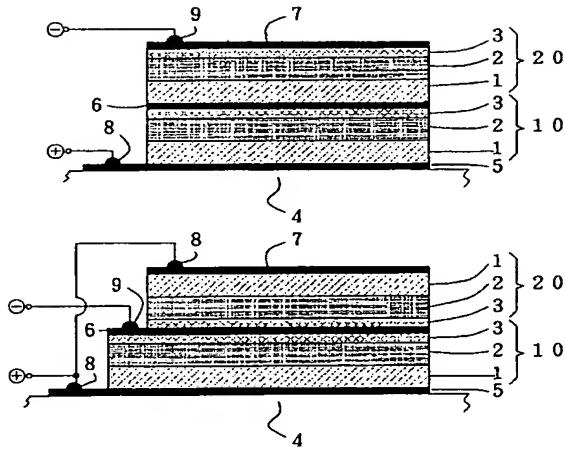
【図15】 図15は、本発明の太陽電池複合型固体リチウムイオン二次電池の制御回路を示す回路図である。

【図16】 図16は、本発明の太陽電池複合型固体リチウムイオン二次電池の充放電電圧（a）と充放電電流（b）を示すグラフである。

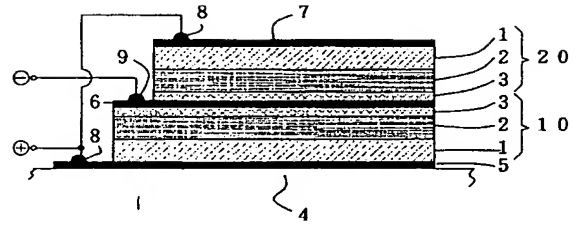
【図17】 図17は、図16（a）に示す充放電電圧の1充電サイクルを拡大したグラフである。

【図18】 図18は、本発明の太陽電池複合型固体リチウムイオン二次電池の充電特性の光強度依存性を示すグラフである。

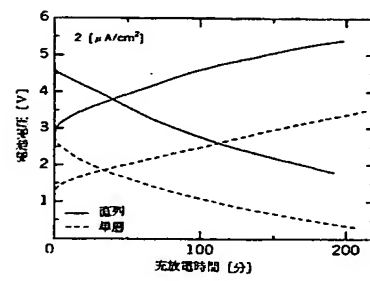
【図1】



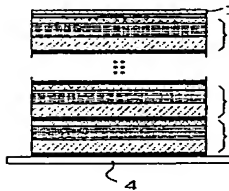
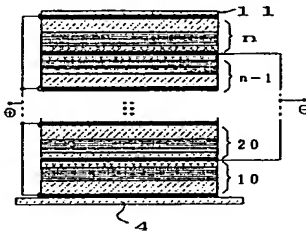
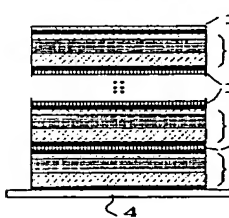
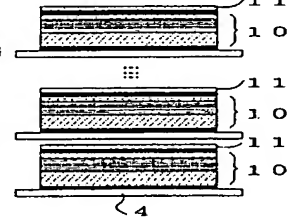
【図2】



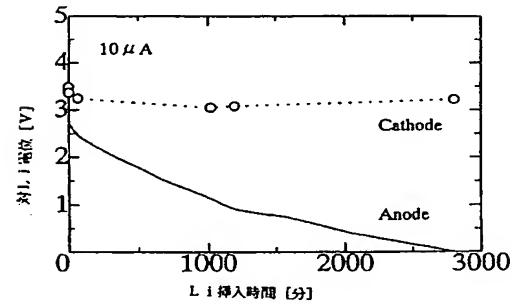
【図4】



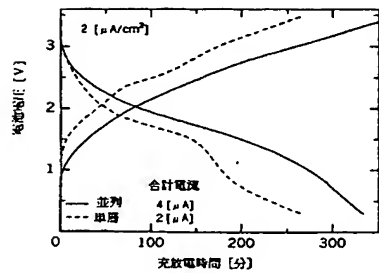
【図3】

(a1) 共通電極型多層膜層セル
(直列結線)(a2) 共通電極型多層膜層セル
(反極性膜型並列結線/同直並列結線)(b) 絶縁型多層膜層セル
(直列結線/並列結線/直並列結線)(c) 分離型(独立型)多層膜層セル
(直列結線/並列結線/直並列結線)

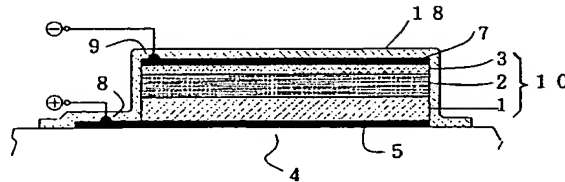
【図10】



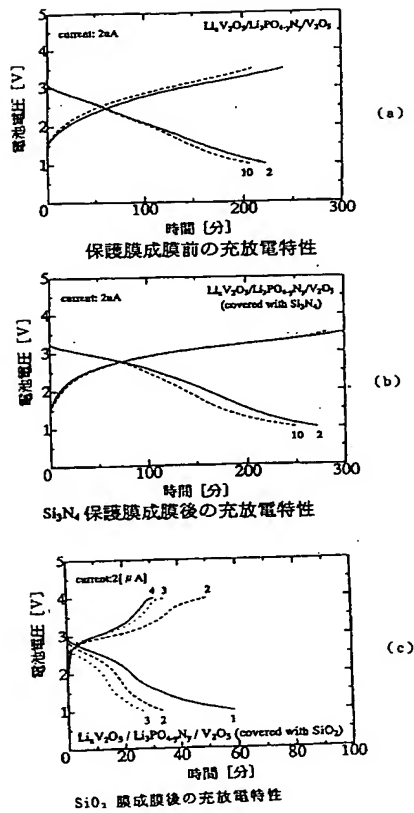
【図5】



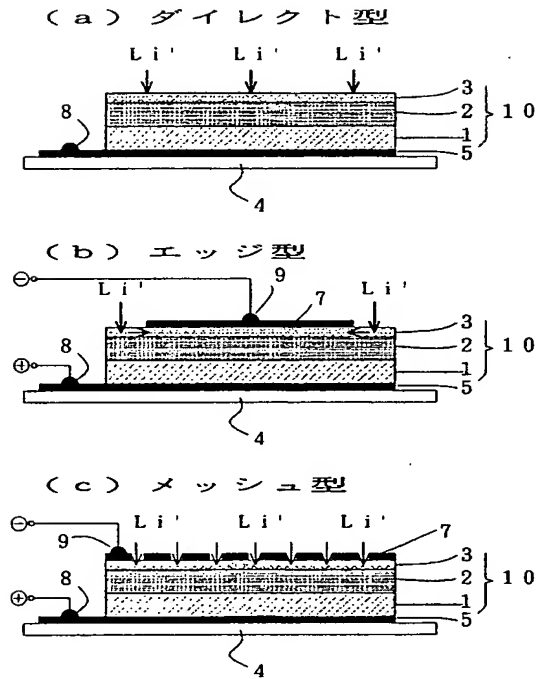
【図6】



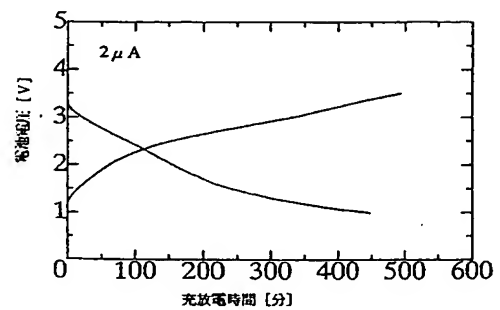
【図7】



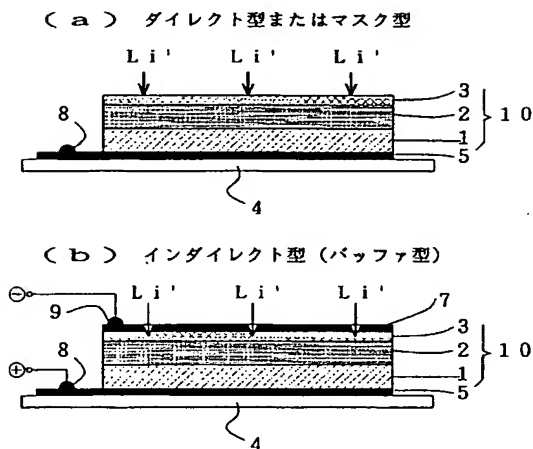
【図8】



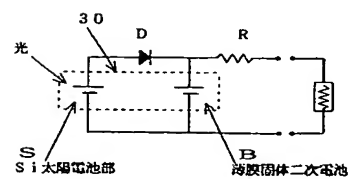
【図11】

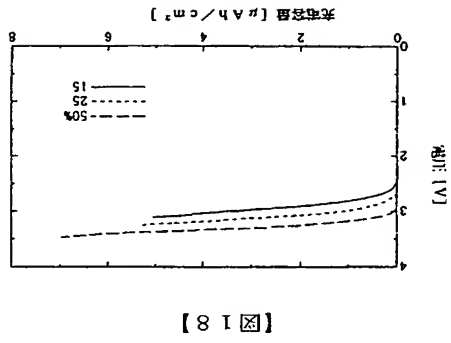
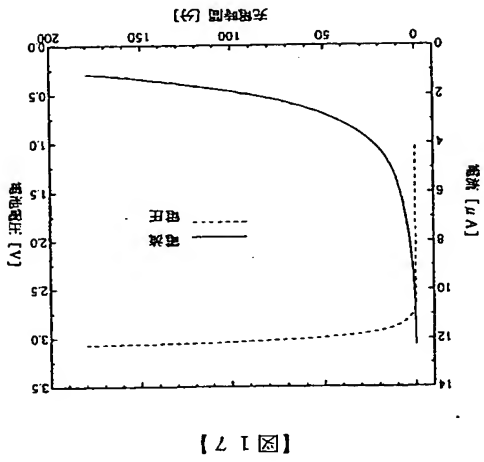
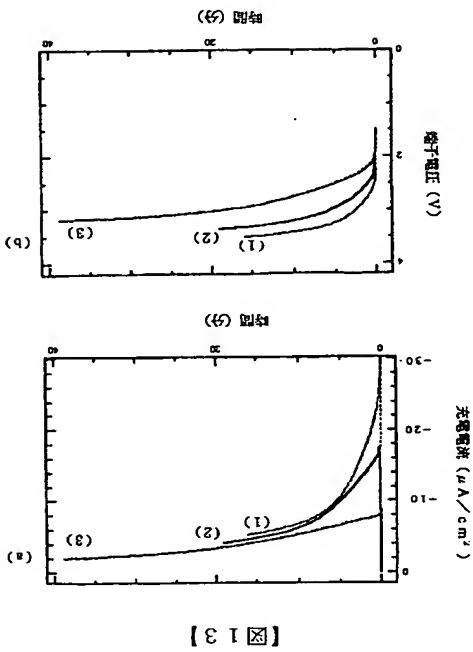
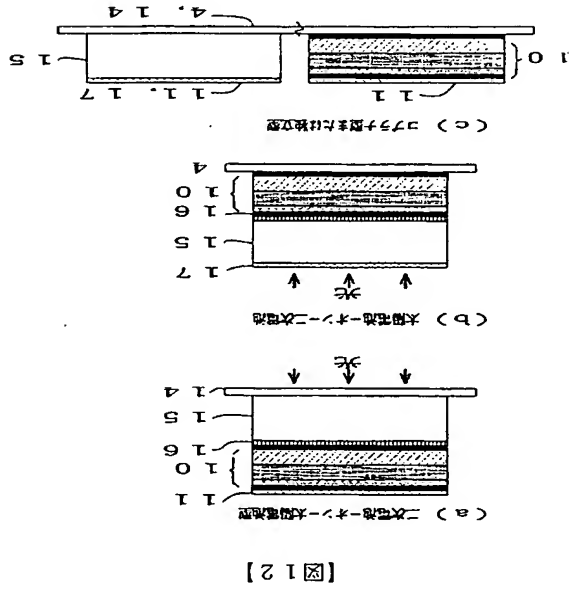
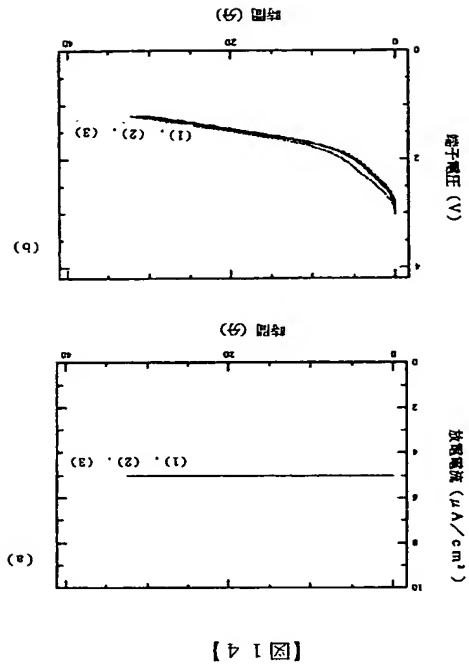


【図9】

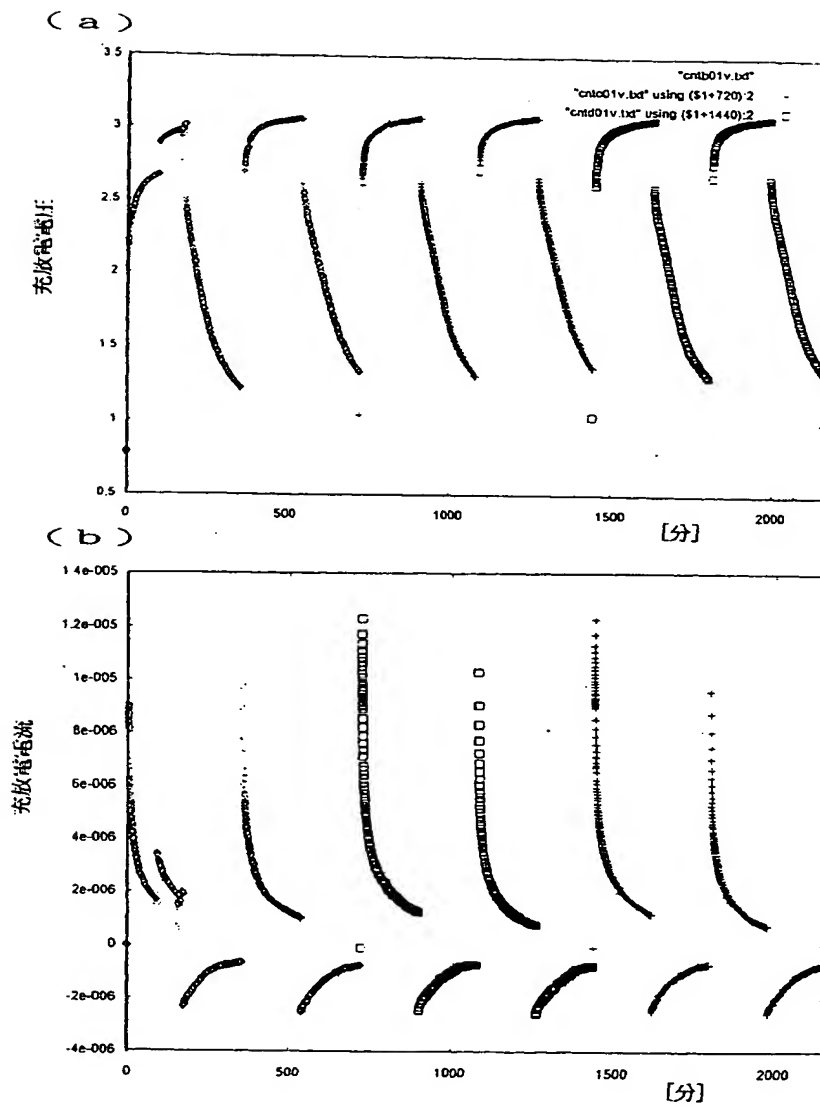


【図15】





【図 16】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H01M 4/02
4/48
4/58
10/36
10/46

識別記号

F I

H01M 4/48
4/58
10/36
10/46
H01L 31/04

テマコード (参考)

5H050

A

K

F ターム(参考) 5F051 JA07 JA17
5H011 AA00 AA02 AA04 AA05 AA06
AA07 AA09 AA13 AA17 CC05
DD21
5H022 AA09 AA19 CC25 EE01 EE03
EE04 EE07 KK04 KK10
5H029 AJ00 AJ01 AJ12 AJ14 AJ15
AK02 AK03 AL02 AL03 AM12
BJ04 BJ06 BJ12 DJ01 DJ02
DJ04 DJ05 DJ11 EJ01 EJ03
EJ06 EJ12 HJ02 HJ12
5H030 AA09 AA10 AS00 AS08 BB07
DD01 DD09 DD20 DD30
5H050 AA00 AA01 AA15 AA18 AA19
AA20 BA15 CA02 CA08 CA09
CB02 CB03 DA13 DA19 DA20
EA01 FA02 FA18 HA02 HA12